

Список литературы

1. Иванов В.А., Крылосов А.В. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2005. В. 2. С. 48 – 54.
2. *ASerS – NIST Phase Equilibria Diagrams*. Ver. 3.1.0.
3. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния металлических систем. М.: Машиностроение, Т.1, 1996.
4. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния металлических систем. М.: Машиностроение, Т.2, 1997.

УДК 544.016.2

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ (LiF-NaF-KF)_{эвт}-CeF₃

П.Н. Мушников^{1,2*}, О.Ю. Ткачева^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}, В.Ю. Шишкин¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

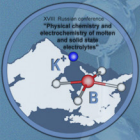
²Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: P.Mushnikov@ihte.uran.ru

Основной вклад в активность и энерговыделение облученного ядерного топлива (ОЯТ) при длительном хранении вносят долгоживущие изотопы, главным образом минорактиниды (МА): Np, Am, Cm. В случае переработки ОЯТ и извлечения из него плутония и урана для изготовления нового топлива, МА концентрируются в отходах производства. Существует две концепции обращения с МА: длительное хранение или трансмутация. Ввиду очень больших периодов полураспада (от 432 лет у Am-241 до $2,14 \cdot 10^6$ лет у Np-237), срок хранения отходов, содержащих МА перед захоронением измеряется тысячами лет. Трансмутация представляет собой обработку МА интенсивным потоком нейтронов в результате которой происходит превращение МА в короткоживущие изотопы или стабильные ядра.

Одним из наиболее перспективных способов обращения с МА считается их трансмутация в гомогенном жидкосолевым реакторе (ЖСР). В качестве кандидатных солевых растворителей ЖСР рассматриваются эвтектическая смесь фторидов лития, натрия и калия, а также неэвтектическая смесь фторидов лития и бериллия. Первый вариант, FLiNaK, имеет значительное преимущество с точки зрения растворимости урана и плутония, что позволяет создать на основе этой соли реактор с быстрым спектром нейтронов, который и необходим для успешной трансмутации МА.

В литературе известны работы по изучению растворимости CeF₃, вероятного имитатора трифторида плутония, в расплаве FLiNaK [1-3], при этом результаты, полученные разными авторами, не совпадают.



Исследования квазибинарной фазовой диаграммы $(\text{LiF-NaF-KF})_{\text{эвт}}-\text{CeF}_3$ вели методами термического анализа (ТА) кривых охлаждения и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch STF 449 F3 Jupiter. Все операции выполнялись в перчаточном боксе с инертной контролируемой атмосферой аргона, суммарное содержания кислорода и влаги в атмосфере бокса не превышало 2 ppm.

Навеску соли-растворителя FLiNaK, массой 15-30 г, помещали в тигель из стеклоглерода. Тигель устанавливали в контейнер из никеля, представляющий собой стакан с подставкой на дне и крышкой с экранами, который, в свою очередь, устанавливали в печь сопротивления с нихромовым нагревателем.

Печь сопротивления управлялась ПИД-регулятором ВАРТА ТП-703. Температуру печи измеряли термопарой (тип К). Температуру соли измеряли термопарой (тип К) в никелевом чехле, погруженной непосредственно в расплав.

На рисунке 1 представлены кривые охлаждения расплавов с разным содержанием трифторида церия. Кружками выделены температуры ликвидуса.

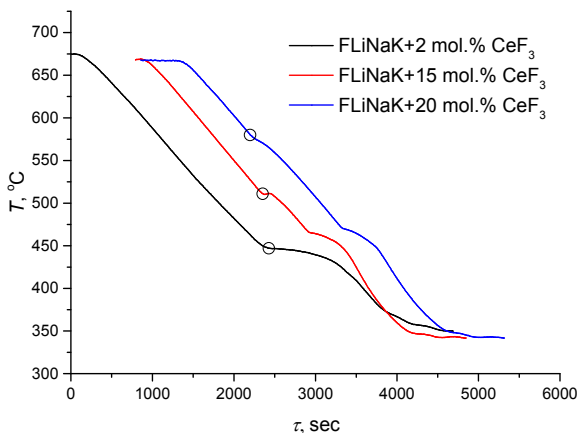


Рисунок 1. Кривые охлаждения расплава FLiNaK-CeF₃.

Из рисунка 1 видно, что на кривых охлаждения кроме перегиба, соответствующего температуре ликвидуса, присутствует дополнительный перегиб, соответствующий образованию новой твердой фазы.

На рисунке 2 приведен участок квазибинарной фазовой диаграммы $(\text{LiF-NaF-KF})_{\text{эвт}}-\text{CeF}_3$ в диапазоне концентраций трифторида церия от 0 до 30 мол.%. Синими точками отмечены данные, полученные методом термического анализа, красными – методом ДСК.

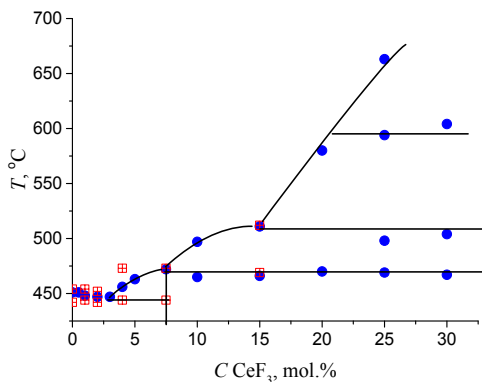
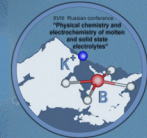


Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы $(\text{LiF-NaF-KF})_{3\text{VT}}\text{-CeF}_3$.

Очевидно, что данная система имеет одну эвтектику при концентрации трифторида церия 3 мол.% и температуре 447 °C, а также три перетектические точки: 7,5 мол.% при 472 °C, 15 мол.% при 511 °C и 20,5 мол.% при 600 °C. В температурном интервале 550-700 °C имеется довольно широкая зона гомогенности расплава, что означает высокую растворимость трифторида церия при данных температурах.

На рисунке 3 представлены значения растворимости трифторида церия в расплаве $(\text{LiF-NaF-KF})_{3\text{VT}}$, полученные методами ТА и ДСК, а также литературные данные.

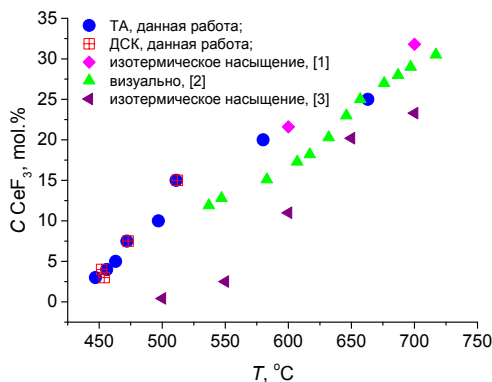
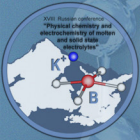


Рисунок 3. Растворимость CeF_3 в расплаве $(\text{LiF-NaF-KF})_{3\text{VT}}$.

Полученные в данной работе двумя разными методами значения растворимости хорошо совпадают между собой и коррелируют с данными [1], при этом получены в значительно более широком интервале



температур. Растворимость трифторида церия в расплаве (LiF-NaF-KF)_{эвт} увеличивается с ростом температуры и составляет 10 мол.% при 497 °С и 25 мол.% при 663 °С.

Список литературы

1. *Lizin A.A., Tomilin S.V., Gnevashov O.E., et al. // Atomic Energy. 2013. V. 115 (1). P. 11–17.*
2. *Volozhin M. V., Zakirov R.Y., Mushnikov P. N., et al. // Atomic Energy. 2013. V. 115 (1). P. 18–21.*
3. *Seregin M.V., Parshin A.P., Kuznetsov A.Yu. // Radiochemistry. 2011. V. 53. P. 491–493.*

УДК 544.653.3

ОЦЕНКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА LiCl-KCl-Li₂O

А.Ю. Николаев^{1,2}, А.В. Суздальцев^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: nau_81@mail.ru

Введение. Расплавленные смеси на основе хлорида лития являются перспективными средами для осуществления ряда операций пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1, 2]. Одной из таких операций является восстановление окисленного топлива при электролизе расплавов LiCl-Li₂O или LiCl-KCl-Li₂O. Сущность операции заключается в том, что выделяющийся при электролизе указанных расплавов литий селективно восстанавливает оксиды актинидов до соответствующих металлов, которые используют для изготовления топлива. Однако в составе окисленного ОЯТ в значительном количестве присутствует ZrO₂, данные о степени восстановления которого литием противоречивы [3, 4].

В настоящей работе при помощи комплекса физико-химических методов анализа оценена возможность восстановления ZrO₂ до металлического циркония при электролизе расплава LiCl-KCl-(1 мас. %)Li₂O.

Эксперимент. Для приготовления электролита использовали индивидуальные хлориды LiCl и KCl, которые поэтапно нагревали под вакуумом, переплавляли в аргоне, после чего подвергали зонной перекристаллизации [5]. Оксид в готовый расплав добавляли в виде предварительно приготовленного концентрата LiCl-Li₂O [2]. Все операции, включая хранение солей, выполнение экспериментов и вспомогательные операции проводили в сухом аргоновом боксе.